

PCT/DE 2004/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 08 DEC 200

WIPO PCT

DE 04 102105

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 43 862.9

Anmeldetag:

23. September 2003

Anmelder/Inhaber:

Dr.rer.nat. Günther Hambitzer,
76327 Pfinztal/DE

Erstanmelder: Fortu battery technology GmbH,
76327 Pfinztal/DE

Bezeichnung:

Elektrochemische Batteriezelle

IPC:

H 01 M 10/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

5 Anmelder: Fortu battery technology GmbH

Elektrochemische Batteriezelle

10 Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Batterie-
zelle mit einer negativen Elektrode (Kathode), einem ein
Leitsalz enthaltenden Elektrolyt und einer positiven
Elektrode (Anode). Insbesondere richtet sich die Erfin-
15 dung auf Alkalimetallzellen, bei denen die aktive Masse
ein Alkalimetall ist, das beim Laden der Zelle in
und/oder an der negativen Elektrode gespeichert wird. Die
aktive Masse kann jedoch auch ein anderes Metall, insbe-
sondere ein Erdalkalimetall oder ein Metall der zweiten
Gruppe des Periodensystems sein. Das Leitsalz des Elek-
20 trolyten besteht aus Kationen des Metalls, das die aktive
Masse bildet und geeigneten Anionen. Im Falle von Alkali-
metallzellen wird als Leitsalz vorzugsweise ein Tetra-
halogenoaluminat des Alkalimetalls, beispielsweise
 LiAlCl_4 , verwendet.

25 Nachfolgend wird beispielhaft überwiegend auf Alkalime-
tallzellen, insbesondere Lithiumzellen Bezug genommen.
Dies darf jedoch nicht als Einschränkung der allgemeinen
Anwendbarkeit der Erfindung verstanden werden.

30 Typisch für derartige Zellen ist ein Aufbau aus mehreren
übereinander angeordneten Schichten, deren Flächenabmes-
sungen sehr viel größer als ihre Dicke ist. Sie haben
etwa gleich große Flächenabmessungen und sind in der
35 Zelle sandwichartig übereinander angeordnet. Gebräuchlich

sind prismatische Zellen mit in der Regel quaderförmigem Gehäuse und geraden Schichten sowie zylindrische Zellen, in deren Innerem die Schichten rollenförmig gewickelt sind.

5

Übliche Zellen haben mindestens drei Schichten, nämlich die negative Elektrode, die positive Elektrode und einen Separator, der beide Elektroden elektrisch und mechanisch trennt. Er hat schwierige Aufgaben zu erfüllen:

- 10 - Er soll die elektrische Trennung von positiver und negativer Elektrode sichern, ohne die der Betrieb einer Batteriezelle nicht möglich ist.
- Er soll dazu beitragen, eine gleichmäßige Verteilung des flüssigen Elektrolyten zwischen den Elektroden sicherzustellen.
- 15 - Er soll eine mechanische Trennung des Anoden- und des Kathodenraums gewährleisten, andererseits aber sowohl den erforderlichen Elektrolyttransport als auch einen Gastransport zwischen den beiden Teilräumen der Zelle gewährleisten.
- 20 - Er soll Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zuverlässig verhindern. Ein besonderes Problem ergibt sich dabei, wenn beim Laden der Zelle das aktive Metall auf deren Oberfläche abgeschieden wird.

25

Das zuletzt genannte Problem ist besonders kritisch, wenn die aktive Masse, insbesondere nach mehreren Lade- und Entladezyklen, nicht als glatte Schicht mit einer ebenen Oberfläche abgeschieden wird, sondern als abschnittsweise fadenförmige Gebilde. Speziell im Fall von Alkalimetallzellen, insbesondere Lithiumzellen, werden beim Laden der Zelle unverzweigte Fäden mit (für eine bestimmte Zelle mit einem bestimmten Elektrolyten) im wesentlichen gleichem Durchmesser gebildet, die zu Knäueln durcheinander-

30

wachsen und als Whisker bezeichnet werden. Die Bildung der Whisker wird darauf zurückgeführt, daß sich an der Oberfläche des reaktiven aktiven Metalls infolge einer Selbstentladereaktion eine dünne Deckschicht bildet, die
 5 nicht vollständig gleichmäßig ist. Deswegen wächst das elektrolytisch abgeschiedene aktive Metall bevorzugt an den dünneren Stellen durch die Deckschicht durch und dann jeweils am Ende des Fadens weiter.

10 Durch die Bildung solcher fadenförmiger Gebilde wird der Separator mechanisch stark belastet. Andererseits ist die Auswahl geeigneter Materialien durch weitere Anforderungen beschränkt:

- Das Separatormaterial muß in der Zelle inert sein;
- 15 - es muß möglichst dünn sein, um eine hohe Energiedichte zu ermöglichen;
- die Leistungsdaten der Zelle und ihre Lebensdauer werden u.a. durch die Durchlässigkeit des Separators für die Elektrolytionen mitbestimmt;
- 20 - die Kosten des Separators müssen vertretbar sein.

Besonders wichtig ist ein perfekt funktionierender Separator in Lithium-Ionen-Zellen und Lithium-Polymer-Zellen. Wenn dort Lithium metallisch auf der Oberfläche der negativen Elektrode abgeschieden wird, darf das hochreaktive
 25 Metall keinesfalls in Kontakt mit der positiven Elektrode kommen, weil der aus einem solchen Kontakt resultierende Kurzschluß sofort zu einer unkontrollierten Reaktionsfolge führen würde, die als "thermal runaway" bezeichnet wird. Die organische Elektrolytlösung solcher Zellen
 30 würde unkontrolliert abbrennen oder sogar explodieren. Wegen dieser Risiken werden die genannten Zelltypen in der Regel nur in relativ kleinen Bauformen hergestellt.

Außerdem werden zusätzliche, vor allem elektronische, Sicherheitsmaßnahmen ergriffen.

Bei den genannten Zelltypen ist die negative Elektrode
5 üblicherweise als sogenannte "Insertionselektrode" auf
Basis von Graphit ausgebildet. Beim Laden der Zelle wer-
den die Metallionen des Leitsalzes in das Innere der
Elektrode aufgenommen. Die Zelle soll nach Möglichkeit so
betrieben werden, daß Betriebszustände vermieden werden,
10 bei denen aktives Metall an der Oberfläche der Elektrode
abgeschieden wird. Dies ist in der Praxis jedoch nur mit
aufwendigen elektronischen Maßnahmen zu erreichen, durch
die ein Überladen der Zelle sowie ein Laden mit relativ
hohen (über einem für die jeweilige Zelle gültigen Grenz-
15 wert liegenden) Stromstärken zuverlässig vermieden wird.
Die Elektronik muß extrem genau (Abschaltspannung bei-
spielsweise $4,2 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$) und extrem zuverlässig (höch-
stens ein Fehler auf 100 Millionen Stück) sein. Durch
derartige Maßnahmen werden die Kosten wesentlich erhöht.
20 Dennoch verbleiben gewisse Risiken.

Auf dieser Grundlage liegt der vorliegenden Erfindung die
Aufgabe zugrunde, eine wiederaufladbare elektrochemische
Batteriezelle, insbesondere Alkalimetallzelle und vor al-
25 lem Lithiumzelle zur Verfügung zu stellen, durch die ein
möglichst hoher Sicherheitsstandard mit möglichst gerin-
gem Aufwand erreicht wird, wobei die vorteilhaften Eigen-
schaften des jeweiligen Zelltyps (im Falle von Lithium-
zellen insbesondere deren unübertroffen hohe Energie-
30 dichte) in vollem Umfang erhalten bleiben oder sogar noch
verbessert werden sollen.

Die Aufgabe wird gemäß einem ersten Hauptaspekt der
Erfindung gelöst durch eine elektrochemische Batterie-
35 zelle mit einer negativen Elektrode, einem ein Leitsalz

enthaltenden Elektrolyt und einer positiven Elektrode, wobei der Elektrolyt auf SO_2 basiert und der Zwischenraum zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode so ausgebildet ist, daß während des Ladens der Zelle an der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Masse derartig in Kontakt zu der positiven Elektrode kommen kann, daß an deren Oberfläche lokal begrenzte Kurzschlußreaktionen stattfinden.

- 10 Im Rahmen der Erfindung wurde experimentell festgestellt, daß in Batteriezellen, deren Elektrolyt auf SO_2 basiert, ein völlig unerwartetes Kurzschlußverhalten zu beobachten ist, wenn aktives Metall, das an der Oberfläche der negativen Elektrode abgeschieden wird, in Kontakt zu der positiven Elektrode kommt. Wenn man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß derartige Kurzschlüsse lokal begrenzt sind, führen die dabei auftretenden Reaktionen weder zu einem "thermal runaway" noch laufen irreversible Reaktionen ab, durch die ein Teil des aktiven Metalls
- 15 passiviert und dadurch die Ladekapazität der Zelle vermindert wird. Vielmehr wurde experimentell festgestellt, daß durch derartige lokal begrenzte Kurzschlüsse und die damit verbundenen Reaktionen die Eigenschaften der Zelle in keiner Weise negativ beeinflußt werden. Die erfindungsgemäße Zelle arbeitet demzufolge ohne Separator. Stattdessen ist sie so ausgebildet, daß lokale Kontakte von beim Laden der Zelle auf der negativen Elektrode abgeschiedener aktiver Masse mit der positiven Elektrode gezielt zugelassen wird. Dies stellt eine grundlegende
- 20 Abkehr von bisher üblichen Zellkonstruktionen dar.

Wie erwähnt, gelten diese Beobachten für Zellen, deren Elektrolyt auf SO_2 basiert. Als "auf SO_2 basierend" (SO_2 based) werden Elektrolyten bezeichnet, die SO_2 nicht nur als Zusatz in geringer Konzentration enthalten, sondern

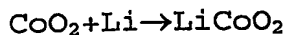
bei denen die Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise durch das SO_2 gewährleistet wird. Weitere Informationen hierzu können der
5 WO 00/79631 und den darin zitierten Dokumenten entnommen werden.

Nach den Experimenten, die der Erfindung zugrunde liegen, führen die lokalen Kurzschlüsse und die damit verbundene
10 Erwärmung des Elektrolyten zur Bildung von Verbindungen des aktiven Metalls mit dem SO_2 , im Falle einer Lithiumzelle zur Bildung von Lithiumdithionit ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Obwohl diese Verbindung relativ schwer löslich ist, wird keines der bei der Reaktion verbrauchten Ausgangsprodukte (Li
15 und SO_2) dauerhaft der Zellfunktion entzogen, weil der Bildung des Dithionits eine Auflösungsreaktion gegenübersteht, die hinreichend schnell ist, um zu einem für die Zellfunktion vorteilhaften Gleichgewicht zu kommen. Auch hierzu kann Näheres der WO 00/79631 entnommen werden.

20

Daneben kann im Bereich der lokalen Kurzschlüsse eine Reaktion mit der positiven Elektrode stattfinden. Dies gilt insbesondere für Zellen, bei denen die positive Elektrode ein Metalloxid, insbesondere ein Oxid eines
25 Übergangsmetalls der Ordnungszahl 22 bis 28 enthält. Das Oxid liegt bevorzugt als Interkalationsverbindung aus dem aktiven Metall, einem der genannten Übergangsmetalle und Sauerstoff vor. Unter den genannten Metallen sind Kobalt, Nickel und Eisen besonders bevorzugt. Praktische Bedeu-
30 tung haben insbesondere auch binäre und ternäre metalloxidische Interkalationsverbindungen, die zwei oder drei unterschiedliche Übergangsmetalle in der Gitterstruktur enthalten. Auch hinsichtlich dieser bei der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Elektrodenmate-
35 rialien kann ergänzend auf die WO 00/79631 sowie auf das

dort zitierte US-Patent 4,567,031 verwiesen werden. Beispielsweise bei Verwendung einer positiven Elektrode auf Basis von Kobaltoxid findet nach den Erkenntnissen der Erfinder infolge der lokalen Kurzschlüsse folgende Reaktion statt:



Diese Reaktion entspricht der Einlagerung des aktiven Metalls während des Entladens der Zelle.

Metallisches Lithium wird vor allem bei zwei Betriebszuständen an der negativen Elektrode derartig abgeschieden, daß es, wenn kein Separator vorhanden ist, die positive Elektrode kontaktieren kann, nämlich beim Laden mit besonders hohen Stromstärken oder beim Überladen, d.h. wenn die beim Laden zugeführte elektrische Ladungsmenge die Kapazität der negativen Elektrode übersteigt. In diesen Betriebszuständen ist eine Kurzschlußreaktion, die dem Entladen der Zelle entspricht, nicht nur nicht nachteilig, sondern sogar vorteilhaft. Die lokalen Kurzschlüsse wirken sich demzufolge sogar vorteilhaft aus und können als "beneficial shortcuts" bezeichnet werden.

Insgesamt wurde im Rahmen der experimentellen Erprobung der Erfindung festgestellt, daß mit der separatorlosen Zelle sehr gute Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Sicherheit, als auch hinsichtlich der Zelldaten (Zykkelstabilität, Kapazität etc.) erreicht werden.

Unter anderem werden folgende Vorteile erreicht:

- Der Innenwiderstand der Zelle wird verringert, weil der sehr feinporige und zum Verstopfen der Poren neigende Separator entfällt.

- Die Sicherheit wird wesentlich erhöht, weil die Risiken, die mit einer Beschädigung des Separators bei konventionellen Zellen verbunden sind, entfallen.
- Die Kosten werden reduziert, weil die gebräuchlichen Separatormaterialien einen erheblichen Kostenfaktor darstellen.
- Gewicht und Volumen der Zelle werden reduziert, so daß eine erhöhte Energie- und Leistungsdichte erreicht werden kann.
- Die Zelle kann mit hohen Stromstärken und deswegen schnell geladen werden, weil die mit der Abscheidung von aktivem Metall an der Zelloberfläche verbundenen Risiken beseitigt sind.
- Es können übliche Produktionsanlagen, wie sie beispielsweise für Lithium-Ionen-Zellen vorhanden sind, benutzt werden.

Erforderlich ist, daß durch geeignete Maßnahmen sichergestellt wird, daß die Kurzschlüsse und die Reaktionen, die aus der mit den Kurzschlüssen resultierenden Erhitzung verbundenen sind, lokal begrenzt sind.

Um dies zu erreichen, ist vorzugsweise eine poröse Isolatorschicht vorgesehen, die so angeordnet und ausgebildet ist, daß während des Ladens der Zelle an der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Masse durch die Poren der Isolatorschicht bis an die Oberfläche der positiven Elektrode hindurchwachsen kann. Die poröse Isolatorschicht steht bevorzugt in unmittelbarem Kontakt zu der positiven Elektrode, wobei sich deren Oberflächen vollflächig berühren.

Die Poren der Isolatorschicht müssen groß genug sein, daß sie das gewünschte Hindurchwachsen der aktiven Masse bis

an die Oberfläche der positiven Elektrode zulassen. Zugleich muß die Struktur und die Anordnung relativ zu der positiven Elektrode so ausgebildet sein, daß sich der Kontakt zwischen aktiver Masse und der positiven Elektrode auf lokale Teilbereiche der Elektrodenoberfläche beschränkt ist, so daß nur lokale Kurzschlüsse stattfinden, die keine Reaktion von weiterem Lithium (das sich in der porösen Isolatorschicht oder an anderen Teilen von deren Grenzfläche zu der negativen Elektrode befindet) nach sich ziehen. Würde ein lokaler Kurzschluß weitere Kurzschlüsse initiieren, so wäre durch die starke Temperaturerhöhung ein unkontrolliertes Abreagieren des Lithiums, d.h. ein "thermal runaway" zu erwarten.

Die im Einzelfall geeignete Struktur der porösen Isolatorschicht muß für die jeweilige Zellkonstruktion individuell festgelegt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Durchmesser der beim Abscheiden des Lithiums gebildeten Whisker von Zelle zu Zelle verschieden ist. Besonders deutlich zeigt sich dies beim Vergleich von mit unterschiedlichen Elektrolyten arbeitenden Zellen. Bei Verwendung eines organischen Elektrolyten haben die Whisker generell erheblich größere Durchmesser als bei einem auf SO_2 basierenden Elektrolyten. Es kann deshalb durchaus sein, daß eine Schicht mit einer bestimmten Porosität bei einer ersten Zellkonstruktion das Hindurchwachsen von Whiskern verhindert und deswegen als Separator wirkt, während bei einer anderen Zelle die gleiche Schicht von der abgeschiedenen aktiven Masse durchdrungen wird.

Schon aus diesem Grund ist es praktisch unmöglich, Zahlenwerte oder andere quantitative Angaben über die Porengröße geeigneter Isolatorschichten zu machen. Hinzu kommt, daß übliche Angaben von Herstellern poröser

Schichtmaterialien, wie beispielsweise "mittlere Porengröße" und "maximale Porengröße" im vorliegenden Fall zur Charakterisierung geeigneter Schichtmaterialien unbrauchbar sind, weil die Porengrößenverteilung von großer Bedeutung ist. Beispielsweise kann eine Schicht geeignet sein, die einen hohen Prozentsatz extrem feiner Poren hat, jedoch eine ausreichende Anzahl gröberer Poren aufweist, durch die die aktive Masse hindurchwachsen kann. Die Eignung eines Schichtmaterials zur Erfüllung der hier beschriebenen Funktion läßt sich jedoch experimentell problemlos prüfen, wie weiter unten noch näher beschrieben wird.

Die poröse Isolatorschicht kann beispielsweise als selbsttragende Folie, poröse Verbundstruktur aus Partikeln, Fasern oder Mikro-Rohrstücken mit einem Bindemittel oder auch als lose Schüttung ausgebildet sein. Es ist jedenfalls vorteilhaft, wenn die Schicht insgesamt gut benetzt wird, so daß die Elektrolytlösung leicht in die Schicht eindringt. Vorzugsweise enthält die poröse Isolatorschicht ein partikel-, faser- oder rohrförmiges Porenstrukturmaterial, das insbesondere aus Oxiden, Karbiden oder chemisch stabilen Silikaten gebildet sein kann. Als Bindemittel eignet sich besonders ein Terpolymer aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinyliden-Fluorid.

Die poröse Isolatorschicht muß nicht notwendigerweise eine gesonderte Schicht sein, die von anderen funktionalen Schichten der Zelle unterschieden werden kann. Dies gilt insbesondere für eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, bei der die negative Elektrode ein flächiges, elektronisch leitendes Substrat, beispielsweise in Form eines Bleches, Schaums oder Gewebes aus Metall und eine mit dem Substrat verbundene nichtleitende Abscheide-

schicht aufweist, die derartig ausgebildet und angeordnet ist, daß an der Oberfläche des Substrats abgeschiedene aktive Masse in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschieden wird. Eine solche Konstruktion ist aus der
5 WO 02/09213 bekannt, auf die insoweit Bezug genommen wird. Im Gegensatz zu der dort beschriebenen Zellkonstruktion ist erfindungsgemäß jedoch zwischen der Abscheideschicht und der positiven Elektrode keine für die aktive Masse undurchlässige Sperrschicht vorhanden. Die
10 für die Lokalisierung der infolge des Fehlens der Sperrschicht unvermeidlich auftretenden Kurzschlüsse vorteilhafte poröse Isolatorschicht kann integraler (ununterscheidbarer) Bestandteil der Abscheideschicht sein oder durch eine gesonderte Schicht gebildet werden, die zwischen
15 der Abscheideschicht und der positiven Elektrode verläuft und mit der Abscheideschicht lückenfrei und vollflächig verbunden sein sollte.

Generell hat sich die Erfindung insbesondere bei Zellkonstruktionen bewährt, bei denen die negative Elektrode so
20 ausgebildet ist, daß beim Laden der Zelle positive Metallionen des Leitsalzes in ihrem Inneren aufgenommen werden. Bei derartigen Konstruktionen kommt es beim normalen Laden der Zelle zunächst nicht zu einer Abscheidung
25 von aktivem Metall auf der Elektrodenoberfläche, sondern die Speicherung des aktiven Metalls während des Ladevorgangs findet im Inneren einer Struktur statt, die Bestandteil der negativen Elektrode ist. Zelltypen, für die diese Bedingung gilt, werden hier allgemein als "Insertionselektrode" bezeichnet. Als Insertionselektrode in
30 diesem allgemeinen Sinne ist auch die vorstehend erläuterte Konstruktion mit einem flächigen, elektronisch leitendem Substrat und einer damit verbundenen Abscheideschicht, in deren Poren die aktive Masse beim Laden aufgenommen
35 wird, anzusehen.

Gemäß einer weiteren Variante erfolgt die Aufnahme der positiven Metallionen in das Innere einer elektrisch leitfähigen Elektrodenmasse, die Bestandteil der negativen Elektrode ist. Ein wichtiges Beispiel einer solchen elektrisch leitfähigen Elektrodenmasse sind kohlenstoffhaltige Elektroden, insbesondere Graphitelektroden, wie sie auch für Lithium-Ionen-Zellen verwendet werden. Dabei erfolgt die Speicherung des Lithiums während des Ladens nicht durch Ablagerung in porösen Hohlräumen, sondern durch Einlagerung in die Gitterstruktur der elektrisch leitfähigen Elektrodenmasse. Neben der erwähnten Graphitelektroden können als Beispiele solcher Elektrodenmaterialien Lithiuminterkalationselektroden auf Basis von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oder Legierungselektroden genannt werden.

Bei derartigen Zellkonstruktionen muß zwingend eine gesonderte poröse Isolatorschicht vorhanden sein, um einen unmittelbaren elektrischen Kontakt und damit Kurzschluß zwischen der negativen und der positiven Elektrode (d.h. deren jeweils leitfähigen Elektrodenmassen) zu verhindern. Eine solche Gestaltung wird nachfolgend anhand der Figuren noch näher erläutert.

Ein zweiter Hauptaspekt betrifft ein Herstellungsverfahren für eine elektrochemische Batteriezelle, insbesondere einen innerhalb eines solchen Verfahrens stattfindenden Reinigungsschritt, der vor dem Einfüllen der Elektrolytlösung in die Zelle stattfindet und dazu dient, in der Zelle vorhandenes Wasser praktisch vollständig zu entfernen. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung einer Batteriezelle gemäß dem ersten Hauptaspekt der Erfindung, hat jedoch auch selbständige Bedeutung.

Für die Funktion von Batteriezellen, die mit einem auf SO_2 -basierenden Elektrolyten arbeiten, ist es sehr wichtig, daß vor dem Einfüllen der Elektrolytlösung in dem Gehäuse und vor allem in der Elektrodenstruktur vorhandene Wasserreste (sowohl molekulares Wasser als auch H^+ - und OH^- -Ionen) vollständig entfernt werden. Dies stellt insbesondere bei Verwendung der zuvor erläuterten Insertionselektroden ein schwerwiegendes Problem dar. Das Wasser kann in der Elektrodenstruktur so stabil physisorbiert oder chemisorbiert sein, daß die Materialien selbst bei einer Temperatur von 200°C nicht hinreichend vollständig getrocknet werden können.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß eine ausgezeichnete Reinigung der Zelle von darin enthaltenen Wasserresten erreicht werden kann, indem man ein mit Wasser reagierendes Reinigungsmittel in das Gehäuse einfüllt, es mit dem in der Zelle, insbesondere in den Elektroden enthaltenen Wasser reagieren läßt und diejenigen Bestandteile des Reinigungsmittels oder der Reaktionsprodukte, die die Funktion der Zelle stören könnten, aus dem Gehäuse entfernt.

Als Reinigungsmittel in diesem Sinne eignen sich unterschiedliche Substanzen, sofern sie die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Sie reagieren mit Wasser bzw. dessen Ionen.
- Die Reaktionsprodukte und ein in der Zelle verbleibender Rest des Reinigungsmittels ist entweder für die Funktion der Zelle unschädlich oder läßt sich leicht und vollständig entfernen.
- Sie sind verträglich mit den in der Zelle vorhandenen Komponenten.

Bewährt in diesem Sinne hat sich insbesondere Sulfurylchlorid, wobei diese Substanz sich besonders eignet, weil sie zugleich ein gutes Lösungsmittel für das als Leitsalz gebräuchliche LiAlCl_4 ist und weil es außerdem die Oberflächen des Elektrodenmaterials gut benetzt. Es kann vorteilhaft in der Weise verwendet werden, daß ein Teil des für die Zelle benötigten Leitsalzes in dem Sulfurylchlorid gelöst wird und auf diese Weise bereits bei dem Reinigungsschritt in die Zelle gelangt.

Ebenfalls geeignet als Reinigungsmittel sind Salze, die mit Wasser eine Ionenaustauschreaktion unter Bildung einer flüchtigen Säure machen. Geeignet ist zunächst das Leitsalz selbst. Daneben eignen sich Halogenide des Leitsalz-Kations der Zelle, insbesondere Alkalimetallhalogenide und speziell LiCl und LiF . Bei Verwendung dieser Salze werden durch Ionenaustausch mit den Wasserionen die flüchtigen Säuren HCl bzw. HF gebildet, die leicht und vollständig durch Anlegen von Unterdruck an die Zelle abgesaugt werden können. Die verbleibenden Reste der Salze sind unschädlich, können sogar für die Zellfunktion förderlich sein.

Die genannten Reinigungsmittel können selbstverständlich auch in Kombination miteinander vorteilhaft verwendet werden. Vorzugsweise werden die Bestandteile des Reinigungsmittels oder Reaktionsprodukte, die die Funktion der Zelle stören könnten, durch Erhitzen und/oder Unterdruck entfernt.

Ein dritter Hauptaspekt der Erfindung betrifft das Befüllen der Zelle mit der Elektrolytlösung. In der DE 19911800 C1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Befüllen einer elektrochemischen Zelle beschrieben, mit dem die besonderen Probleme gelöst werden sollen, die

beispielsweise mit auf SO_2 -basierenden Elektrolyten verbunden sind. Derartige Elektrolyten stellen solvatisierte Salze dar, deren Lösungsmittel (SO_2) bei Raumtemperatur gasförmig ist. Zur Überwindung der damit verbundenen besonderen Probleme wird eine komplizierte Apparatur vorgeschlagen, bei der eine Kanüle gasdicht durch die Einlaßöffnung der Batterie bis an den Elektrodenstapel herangeführt werden muß. Dadurch besteht die Gefahr, daß das Kanülenende den Elektrodenstapel beschädigt und einen internen Kurzschluß verursacht. Außerdem kann eine solche dünne Kanüle leicht durch auskristallisiertes Leitsalz verstopft werden. Zum Befüllen wird die Zelle evakuiert und nach Umlegen eines Ventils wird die Elektrolytlösung in die Zelle gesaugt. Dabei ist der große Druckunterschied zwischen Elektrolytlösung und Zellinnerem nachteilig. Das Lösungsmittel (SO_2) wird zu Beginn aus der Elektrolytlösung verdampft. Dadurch wird die Gefahr der Auskristallisation des Leitsalzes und damit einer Verstopfung der Befülleinrichtung zusätzlich erhöht.

Demgegenüber wird im Rahmen der Erfindung ein wesentlich einfacheres Verfahren vorgeschlagen, das bevorzugt in Verbindung mit den beiden anderen Hauptaspekten verwendet wird, aber auch selbständige Bedeutung hat. Dabei schließt das Einfüllen der Elektrolytlösung folgende Teilschritte ein:

- Der Innenraum des Gehäuses wird mit gasförmigem SO_2 gefüllt;
- eine Einfüllöffnung des Gehäuses wird gasdicht an ein Gefäß angeschlossen, das die Elektrolytlösung mit einem Anteil an SO_2 enthält, der so bemessen ist, daß das gasförmige SO_2 in der Elektrolytlösung begierig gelöst wird; und

- die Elektrolytlösung wird, getrieben durch den aus dem Lösungsvorgang resultierenden Unterdruck, in das Gehäuse einströmen gelassen.

- 5 Nähere Erläuterungen werden weiter unten auf Basis der Figuren gegeben. Das Verfahren ermöglicht auf einfache Weise eine vollständige Befüllung der Zelle mit einem auf SO_2 basierenden Elektrolyt.
- 10 Gemäß einem vierten Hauptaspekt befaßt sich die Erfindung mit einem Problem, das daraus resultiert, daß sich auf der negativen Elektrode von Alkalimetallzellen mit einem auf SO_2 basierenden Elektrolyten aufgrund elektrochemischer Gegebenheiten beim ersten Laden der Zelle zwangs-
- 15 läufig eine Deckschicht aus Alkalimetalldithionit, im Falle einer Lithiumzelle also aus $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bildet. Diese elektrochemischen Bedingungen lassen sich vereinfacht dahingehend beschreiben, daß die Deckschichtbildung bereits bei einer Spannung von 3 Volt vs. Li/Li^+ stattfindet, die
- 20 niedriger ist als die normale Betriebsspannung der Zelle. Deshalb wird zunächst bevorzugt das Dithionit gebildet, bevor metallisches Alkalimetall auf bzw. in der negativen Elektrode gespeichert und damit die Zelle geladen wird.
- 25 Das Lithium (hier wieder beispielhaft genannt auch für andere Alkalimetalle) für die Bildung des $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ stammt normalerweise aus der positiven Elektrode. Dies hat zur Folge, daß bereits beim ersten Ladezyklus ein Teil des eigentlich für die Zellkapazität benötigten Lithiums ver-
- 30 braucht wird. Dieses Problem ist besonders schwerwiegend, wenn die negative Elektrode eine Insertionselektrode mit einer großen inneren Oberfläche ist. Dadurch entsteht eine entsprechend große Deckschichtfläche und ein hoher Anteil des vor Beginn des Ladevorganges in der positiven
- 35 Elektrode enthaltenen Lithiums (beispielsweise etwa 25 %)

wird beim ersten Ladevorgang für die Deckschichtbildung verbraucht.

5 Gemäß dem vierten Hauptaspekt der Erfindung, der vorzugsweise in Verbindung mit den anderen Hauptaspekten verwendet wird, jedoch auch selbständige Bedeutung hat, umfaßt die Herstellung der elektrochemischen Batteriezelle einen Verfahrensschritt, bei dem nach dem Einfüllen der Elektrolytlösung aktives Metall in ionenleitenden Kontakt zu
 10 der in dem Gehäuse befindlichen Elektrolytlösung gebracht und eine elektrische Verbindung zwischen dem aktiven Metall und der negativen Elektrode hergestellt wird. Auch dies wird weiter unten noch näher erläutert.

15 Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert. Die dargestellten und beschriebenen Besonderheiten können einzel oder in Kombination verwendet werden, um bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung zu schaffen. Es zeigen:

20 Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch eine erfindungsgemäße Batteriezelle;

Fig. 2 eine perspektivische Prinzipdarstellung zur Erläuterung der Anordnung und der Größenverhältnisse der Elektrodenmassen bei einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung;

25 Fig. 3 eine perspektivische Prinzipdarstellung zur Erläuterung eines Verfahrens zur experimentellen Auswahl eines geeigneten Materials für eine poröse Isolatorschicht;

30 Fig. 4 eine graphische Darstellung von Meßergebnissen aus der experimentellen Erprobung der Erfindung;

Fig. 5 eine Prinzipskizze zur Erläuterung des vierten Hauptaspekts der Erfindung;

Fig. 6 eine Prinzipskizze zur Erläuterung des dritten Hauptaspekts der Erfindung.

Figur 1 zeigt schematisch eine elektrochemische Batteriezelle 1 mit einem Gehäuse 2, in deren Innenraum sich eine Sandwich-Anordnung von Schichten befindet, nämlich eine negative Elektrode 3, eine poröse Isolationsschicht 4 und eine positive Elektrode 5. Die Elektroden 3,5 sind über elektrische Ableiter 6,7 mit Anschlußkontakten 8,9 verbunden, über die die Zelle zum Laden mit einem Ladegerät bzw. bei der Verwendung mit einem Stromverbraucher verbunden werden kann.

Die Konstruktion der Zelle ist weitgehend konventionell und muß nicht näher erläutert werden. Eine wichtige Besonderheit besteht darin, daß zwischen den Elektroden 3,5 kein Separator, sondern eine poröse Isolatorschicht 4 vorhanden ist, die das Durchwachsen von aktivem Metall, das beim Laden der Zelle an der der positiven Elektrode 5 zugewandten Oberfläche der negativen Elektrode abgeschieden wird, durch die Isolatorschicht 4 hindurch begünstigt. Dabei kommt es zu lokalen Kontakten zwischen dem aktiven Metall und der der negativen Elektrode 3 zugewandten Oberfläche der positiven Elektrode 5 und infolgedessen finden lokale Kurzschlüsse statt.

Figur 1 und noch deutlicher Figur 2 zeigen, daß die Elektroden 3,5 vorzugsweise sehr viel dicker als die Isolatorschicht 4 sind. Die Isolatorschicht 4 hat bevorzugt eine Dicke von maximal 100 μm , während die Elektroden eine Dicke von typischerweise etwa 0,1 mm bis 2 mm haben. Diese Zahlenwerte zeigen, daß die Darstellung in den Figuren zwar hinsichtlich der Dickenrelationen etwa maßstäblich ist, nicht jedoch hinsichtlich der absoluten Dicke der Schichten. Vielmehr enthält eine kommerzielle

Batterie in der Regel ein Paket aus einer Mehrzahl dünner Schichten. Insoweit unterscheidet sich die Erfindung, abgesehen von den hier erläuterten Besonderheiten, nicht von üblichen Batterien.

5

Die relativ große Dicke der Elektroden 3 und 5 hängt damit zusammen, daß bei der dargestellten bevorzugten Ausführungsform beide Elektroden eine elektrisch leitfähige Elektrodenmasse 11 bzw. 12 aufweisen, in die die Ionen
 10 des aktiven Metalls beim Laden bzw. Entladen der Zelle aufgenommen werden. Geeignete Materialien wurden bereits genannt. Besonders bevorzugt ist die negative Elektrode 3 eine Graphitelektrode, wobei ihre Elektrodenmasse 11 weitgehend aus Kohlenstoff besteht. Die positive Elek-
 15 trode ist bevorzugt eine Interkalationselektrode, deren Elektrodenmasse 12 aus Lithiumkobaltoxid besteht. Im entladenen Zustand ist das Lithium im Inneren der positiven Elektrode gespeichert. Beim Laden wandern Lithiumionen durch die poröse Isolatorschicht 4 in die Elektrodenmasse
 20 11 der negativen Elektrode. Bei bestimmten Betriebszuständen findet, wie weiter oben erläutert, darüber hinaus eine Abscheidung des aktiven Metalls an der Grenzfläche zwischen der Elektrodenmasse 11 und der porösen Isolatorschicht 4 statt. Dabei dringt das aktive Metall in die
 25 Poren der Isolatorschicht 4 ein und wächst durch die poröse Isolatorschicht 4 hindurch schließlich bis an die Grenzfläche zwischen der positiven Elektrode 5 und der Isolatorschicht 4, wo die erläuterten lokalen Kurzschlüsse stattfinden.

30

In den Figuren 1 und 2 nicht dargestellt ist die erforderliche elektrische Verbindung zwischen den Elektrodenmassen 11,12 und den Ableitern 6,7. Sie wird durch metallene Ableitelemente gewährleistet, die in üblicher
 35 Weise mit den Elektrodenmassen 11,12 verbunden sein kön-

nen. In Frage kommen beispielsweise dünne Ableitbleche auf der von dem porösen Isolator 4 abgewandten Oberfläche der Elektrodenmassen 11 und 12, aber auch poröse Metallstrukturen, beispielsweise in Form von Metallschäumen, in die die Elektrodenmasse partiell oder vollständig eingearbeitet ist. Auch insofern ist keine nähere Erläuterung erforderlich, weil derartige Konstruktionen aus dem Stand der Technik bekannt sind.

10 Wie weiter oben erläutert wurde, können die Konstruktionsmerkmale der porösen Isolatorschicht 4, durch die die im Rahmen der Erfindung erforderlichen Eigenschaften (Durchlässigkeit für an der negativen Elektrode abge-

15 schiedene aktive Masse, aber Sicherstellung von lokal begrenzten Kurzschlüssen) erreicht werden, nicht in allgemein verbindlichen Werten (beispielsweise hinsichtlich der Porösität und der Strukturbestandteile) angegeben werden. Die Eignung eines für die Isolatorschicht vorgesehenen Materials für eine bestimmte Zelle läßt sich jedoch experimentell leicht prüfen. Ein geeigneter Experimentalaufbau ist in Figur 3 stark schematisiert dargestellt. Er besteht aus folgender Schichtenfolge:

25 Negative Elektrode 15 aus Ni-Metall; geeignet ist sowohl eine Metallfolie als auch ein Schaum- oder Streckmetall aus Nickel.

Testmaterial 16: auf seine Eignung für die Isolatorschicht 4 zu untersuchendes Material

30 Hilfselektrode 17 aus Ni-Metall; sie muß flüssigkeitsdurchlässig sein und kann beispielsweise aus Streckmetall oder perforiertem Blech bestehen.

Separator 18: Geeignet ist ein übliches Separator-material; in dem Experimentalaufbau kommt es nur auf dessen elektrisch isolierende Eigenschaften bei gleichzeitiger Durchlässigkeit für den Elektrolyt an.

5

Positive Elektrode 19: LiCoO_2 in Li-Schaum

Die Schichten werden aufeinander gestapelt und mittels eines nicht dargestellten Rahmens zusammengepreßt. Der gesamte Aufbau wird in eine auf SO_2 basierende Elektrolytlösung getaucht, deren Zusammensetzung der Elektrolytlösung der geplanten Zelle entspricht.

Die dargestellte Experimentalzelle wird mittels eines Ladegerätes 20 geladen, wobei (wie zuvor für die Zelle der Figuren 1 und 2 beschrieben) Lithium aus der positiven Elektrode 19 ausgelagert wird und sich in der negativen Elektrode abscheidet. Während des Ladevorgangs wird die Potentialdifferenz zwischen der negativen Elektrode und der Hilfselektrode mittels eines Spannungsmeßgerätes 21 überwacht. Sie beträgt normalerweise 3,3 Volt (Spannung eines Li-Ni-Elementes). Wenn Lithium durch die Isolatorschicht 16 zu der Hilfselektrode 17 durchwächst, führt dies zu einer Verringerung der Potentialdifferenz. Zu diesem Zeitpunkt wird die Messung beendet und die Experimentalzelle auseinandergebaut. durch optische Untersuchung der Isolatorschicht (auf der der Hilfselektrode 17 zugewandten Seite) kann die Art des Lithiumwachstums festgestellt werden. Die Stellen, an denen das Lithium durchgewachsen ist, sowie die eventuellen Ansammlungen von Lithium, sind gut zu erkennen. Somit läßt sich feststellen, ob das Lithium wie gewünscht die zu untersuchende Schicht 16 an lokal begrenzten Stellen durchdringt und sich demzufolge als poröse Isolatorschicht für die Erfindung eignet.

Figur 4 zeigt Ergebnisse der experimentellen Erprobung einer erfindungsgemäßen separatorlosen Meßzelle. Im konkreten Fall hatte die Zelle eine positive Elektrode aus
 5 LiCoO₂ und eine negative Elektrode mit einer unmittelbaren Abscheidung von metallischem Lithium in eine poröse Struktur aus Siliciumcarbid, die in unmittelbarem Kontakt zu der Elektrodenmasse der positiven Elektrode stand. Als Elektrolyt wurde LiAlCl₄ x 1,5 SO₂ verwendet.

10 Aufgetragen ist die Kapazität C der Zelle in Prozent Nennkapazität gegenüber der Zahl der Lade- und Entladezyklen. Nach einem anfänglichen Kapazitätsverlust durch strukturelle Inhomogenitäten der negativen Elektrode
 15 stabilisierte sich die Kapazität auf 90 %. Dies zeigt die Funktionstüchtigkeit der separatorlosen Konstruktion.

Figur 5 verdeutlicht den vierten Hauptaspekt der Erfindung. Dargestellt ist eine mit Elektrolyt 24 gefüllte
 20 Zelle 2. Die positive Elektrode ist bei der hier gewählten Darstellung nicht zu erkennen, jedoch selbstverständlich vorhanden. Die Zelle 1 hat einen Einfüllstutzen 25, durch den ein Stück Lithiummetall 26 in den Elektrolyt 24 eingetaucht werden kann. Das Lithiummetall 26 ist elek-
 25 trisch mit dem Minuspol 8 der Batterie, also mit der negativen Elektrode 3, verbunden. Ohne Anlegen einer äußeren Spannung führt diese Anordnung dazu, daß sich das Lithium 26 nach und nach auflöst, während gleichzeitig eine Deckschicht aus Lithiumdithionit auf der negativen
 30 Elektrode gebildet wird. Infolgedessen steht die volle Menge des in der positiven Elektrode gespeicherten Lithiums zum Laden der Zelle zur Verfügung, ohne daß ein Teil für die Bildung der Deckschicht verbraucht wird.

Figur 6 verdeutlicht das Füllen der Zelle mit Elektrolytlösung gemäß dem dritten Hauptaspekt der Erfindung. In dem Gehäuse 2 der Zelle 1 befinden sich zu diesem Zeitpunkt bereits die Elektroden und die poröse Isolatorschicht, wie beispielhaft in Figur 1 dargestellt. Der Füllvorgang läuft wie folgt ab:

- Zunächst wird das Gehäuse 2 der Zelle 1 über die Leitung 29 evakuiert, der Vorgang kann mit einem Druckmeßgerät 30 kontrolliert werden. Dann wird über die Leitung 31 gasförmiges SO_2 zugeführt, so daß der Innenraum des Gehäuses 2 mit gasförmigem SO_2 gefüllt wird.
- Danach erfolgt die Füllung mit einer Elektrolytlösung, die in einem Behälter 32 vorrätig gehalten wird. Da sie relativ arm an SO_2 ist, wird das in der Zelle 1 vorhandene gasförmige Schwefeldioxid nach Öffnen der Verbindung zwischen dem Gehäuse 2 und dem Behälter 32 begierig in der Elektrolytlösung gelöst. Mit anderen Worten findet eine schwach exotherme Reaktion mit der Elektrolytlösung statt. Dadurch wird die Gasmenge in dem Gehäuse 2 vermindert. Es entsteht ein Unterdruck in der Zelle 1, durch den weiterer Elektrolyt aus dem Behälter 32 angesaugt wird. Der Elektrolyt dringt dabei in alle Poren der im Inneren der Zelle 1 vorhandenen Schichten ein. Dies wird zusätzlich gefördert, wenn zu diesem Zeitpunkt bereits eine Teilmenge des Leitsalzes in der Zelle (beispielsweise als Ergebnis eines Reinigungsschrittes gemäß dem zweiten Hauptaspekt) vorhanden ist.

HAM 118/00/DE

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

1. Elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode, einem ein Leitsalz enthaltenden Elektrolyt und einer positiven Elektrode, wobei der Elektrolyt auf SO_2 basiert und der Zwischenraum zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode so ausgebildet ist, daß während des Ladens der Zelle an der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Masse derartig in Kontakt zu der positiven Elektrode kommen kann, daß an deren Oberfläche lokal begrenzte Kurzschlußreaktionen stattfinden.
2. Batteriezelle nach Anspruch 1, bei welcher benachbart und parallel zu der positiven Elektrode eine poröse Isolatorschicht verläuft, die so angeordnet und ausgebildet ist, daß während des Ladens der Zelle an der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Masse durch die Poren der Isolatorschicht bis an die Oberfläche der positiven Elektrode hindurchwachsen kann.
3. Batteriezelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die negative Elektrode so ausgebildet ist, daß beim Laden der Zelle positive Metallionen des Leitsalzes in ihrem Inneren aufgenommen werden.

4. Batteriezele nach Anspruch 3, wobei die negative Elektrode eine elektrisch leitfähige Elektrodenmasse aufweist, in welche die Metallionen des Leitsalzes beim Laden der Zelle aufgenommen werden und die poröse Isolatorschicht zwischen der elektrisch leitfähigen Elektrodenmasse der negativen Elektrode und der positiven Elektrode verläuft.
5
5. Batteriezele nach Anspruch 4, bei welcher die elektrisch leitfähige Elektrodenmasse der negativen Elektrode Kohlenstoff enthält.
10
6. Batteriezele nach Anspruch 2, wobei
15 die negative Elektrode ein flächiges, elektronisch leitendes Substrat und eine mit dem Substrat verbundene nichtleitende Abscheideschicht aufweist, die derartig ausgebildet und angeordnet ist, daß an der Oberfläche des Substrats abgeschiedene aktive Masse in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschieden wird und
20 zwischen der Abscheideschicht und der positiven Elektrode keine für die aktive Masse undurchlässige Sperrschicht vorhanden ist, wobei die poröse Isolatorschicht von der Abscheideschicht gebildet wird oder eine gesonderte Schicht ist.
25
7. Batteriezele nach Anspruch 2, wobei die poröse Isolatorschicht ein partikel-, faser- oder rohrförmiges Porenstrukturmaterial enthält.
30
8. Batteriezele nach Anspruch 7, bei welcher das Porenstrukturmaterial ein Oxid, Carbide oder ein chemisch stabiles Silikat enthält.

9. Batteriezelle nach Anspruch 2, bei welcher die poröse Isolatorschicht ein Bindemittel auf Basis eines Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinyliden-Fluorid enthält.
10. Verfahren zur Herstellung einer elektrochemischen Batteriezelle, die in einem Gehäuse eine positive Elektrode und eine negative Elektrode aufweist, umfassend einen Verfahrensschritt, bei dem in das Gehäuse eine Elektrolytlösung mit einem Leitsalz eingefüllt wird, insbesondere zur Herstellung einer Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem vor dem Einfüllen des Elektrolyts ein Reinigungsschritt durchgeführt wird, bei dem ein mit Wasser reagierendes Reinigungsmittel in das Gehäuse eingefüllt und mit dem darin, insbesondere an oder in den Elektroden, enthaltenden Wasser reagieren gelassen wird und Bestandteile des Reinigungsmittels oder Reaktionsprodukte, die die Funktion der Zelle stören könnten, aus dem Gehäuse entfernt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem die Bestandteile oder Reaktionsprodukte, die die Funktion der Zelle stören könnten, durch Erhitzen und/oder Unterdruck entfernt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem das Reinigungsmittel Sulfurylchlorid ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei welchem ein Teil des Leitsalzes in dem Sulfurylchlorid gelöst wird.

14. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem das Reinigungsmittel ein Salz enthält, das mit Wasser eine Ionenaustauschreaktion unter Bildung einer flüchtigen Säure macht.

5

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem das Salz ein Halogenid des Leitsalz-Kations der Zelle, insbesondere LiCl oder LiF ist.

10 16. Verfahren zur Herstellung einer elektrochemischen Batteriezelle, die in einem Gehäuse eine positive Elektrode und eine negative Elektrode aufweist, umfassend einen Verfahrensschritt, bei dem in das Gehäuse eine auf SO₂ basierende Elektrolytlösung mit
15 einem Leitsalz eingefüllt wird, insbesondere nach Anspruch 12, wobei das Einfüllen der Elektrolytlösung folgende Teilschritte einschließt:

- der Innenraum des Gehäuses wird mit gasförmigem SO₂ gefüllt;
- 20 - eine Einfüllöffnung des Gehäuses wird gasdicht an ein Gefäß angeschlossen, das die Elektrolytlösung mit einem Anteil an SO₂ enthält, der so bemessen ist, daß das gasförmige SO₂ in der Elektrolytlösung begierig gelöst wird; und
- 25 - die Elektrolytlösung wird, getrieben durch den aus dem Lösungsvorgang resultierenden Unterdruck, in das Gehäuse einströmen gelassen.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem das Leitsalz
30 LiAlCl₄ ist und der SO₂-Anteil der Elektrolytlösung höchstens LiAlCl₄ x 3,5 SO₂ entspricht.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 18, zur Herstellung einer elektrochemischen Batteriezelle,

die in einem Gehäuse eine positive Elektrode und eine negative Elektrode aufweist, umfassend einen Verfahrensschritt, bei dem in das Gehäuse eine auf SO_2 basierende Elektrolytlösung mit einem Leitsalz eingefüllt wird, insbesondere nach Anspruch 12 oder 18, wobei das Einfüllen der Elektrolytlösung folgende Teilschritte einschließt,

umfassend einen Ergänzungsschritt zur Ergänzung von durch die Bildung einer das aktive Metall enthaltenen Deckschicht verbrauchtem aktivem Metall, bei dem nach dem Einfüllen der Elektrolytlösung aktives Metall in ionenleitenden Kontakt zu der in dem Gehäuse befindlichen Elektrolytlösung gebracht und eine elektrische Verbindung zwischen dem aktiven Metall und der negativen Elektrode hergestellt wird.

19. Batteriezelle nach Anspruch 1 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 10, 16 oder 18, bei welchem die aktive Masse ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems.

20. Batteriezelle oder Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Masse Lithium, Natrium, Calcium, Zink oder Aluminium ist.

21. Batteriezelle nach Anspruch 1 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 10, 16 oder 18, bei welchem die positive Elektrode ein Metalloxid enthält.

22. Batteriezelle oder Verfahren nach Anspruch 21, bei welchem die positive Elektrode eine Interkalationsverbindung enthält.

23. Batteriezelle oder Verfahren nach Anspruch 22, bei welchem die positive Elektrode eine Interkalationsverbindung mit CoO_2 enthält.

HAM 118/00/DE

Zusammenfassung

5

Elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode, einem ein Leitsalz enthaltenden Elektrolyt und einer positiven Elektrode, wobei der Elektrolyt auf SO_2 basiert und der Zwischenraum zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode so ausgebildet ist, daß während des Ladens der Zelle an der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Masse derartig in Kontakt zu der positiven Elektrode kommen kann, daß an deren Oberfläche lokal begrenzte Kurzschlußreaktionen stattfinden.

10

15

1/3

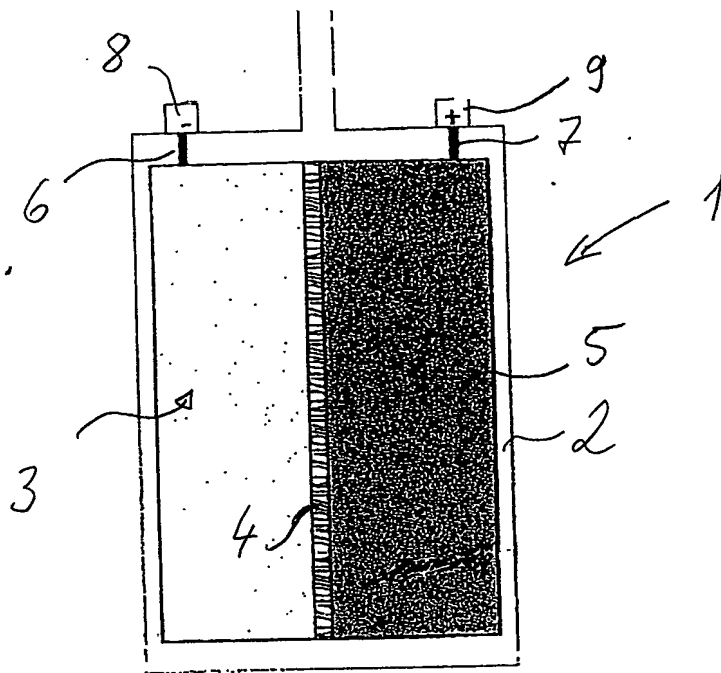


Fig 1

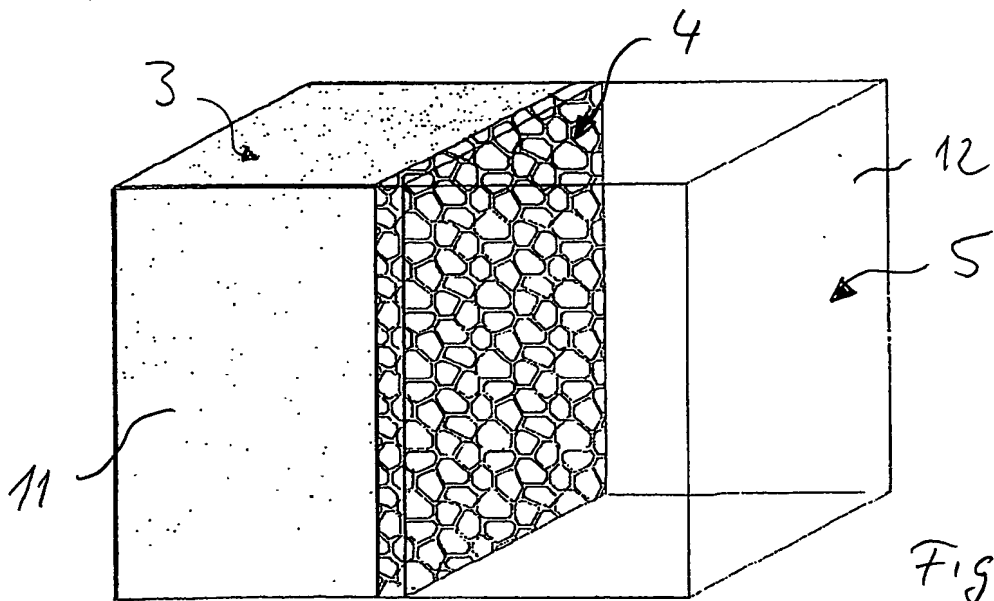


Fig 2

2/3

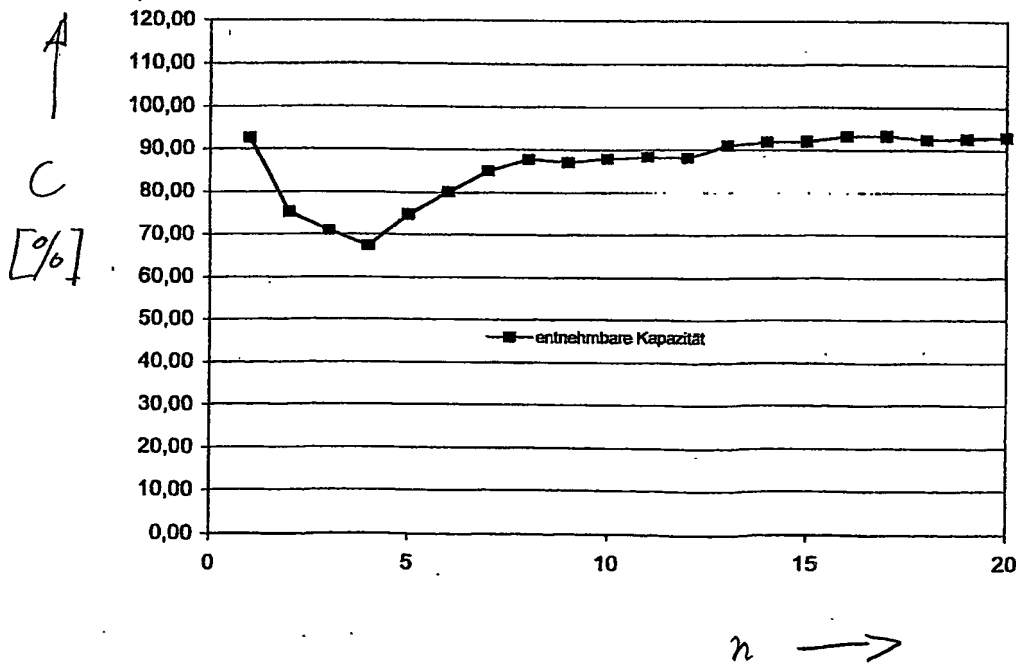
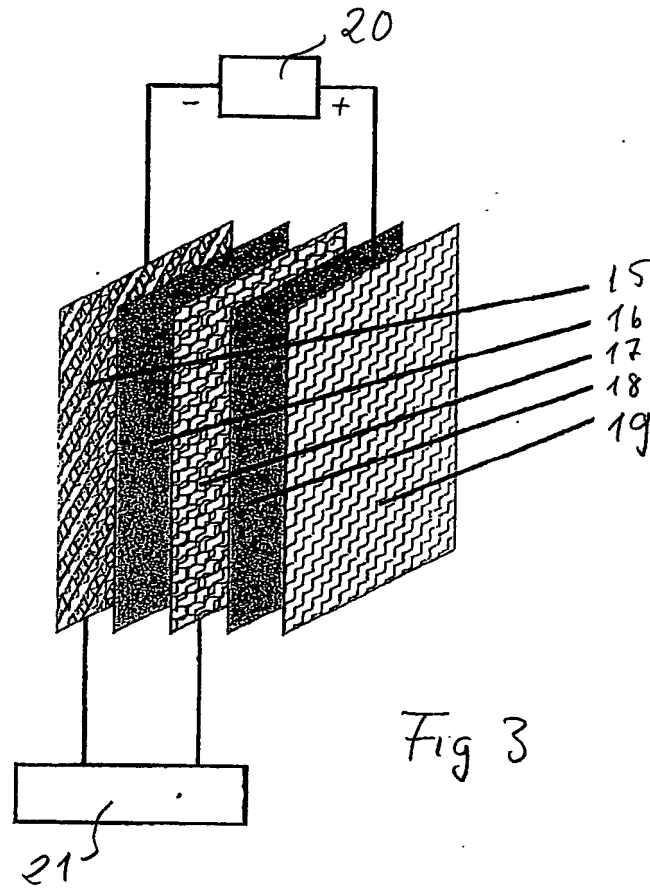


Fig 4

3/3

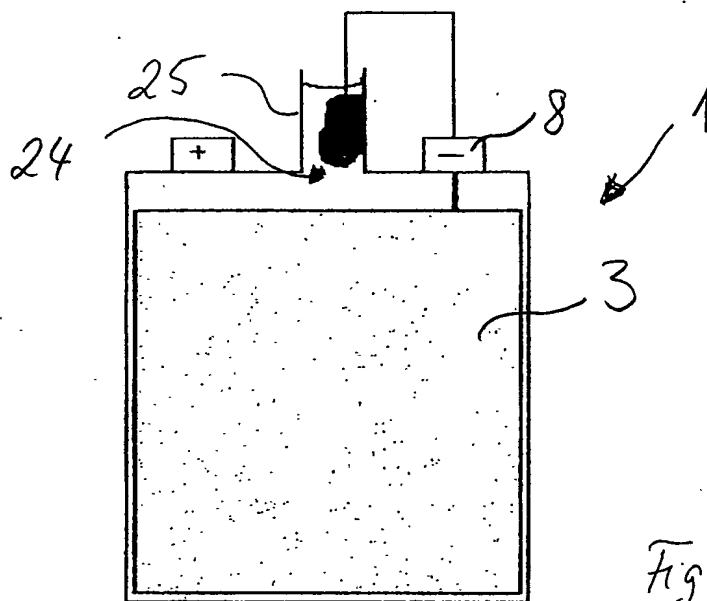


Fig 5

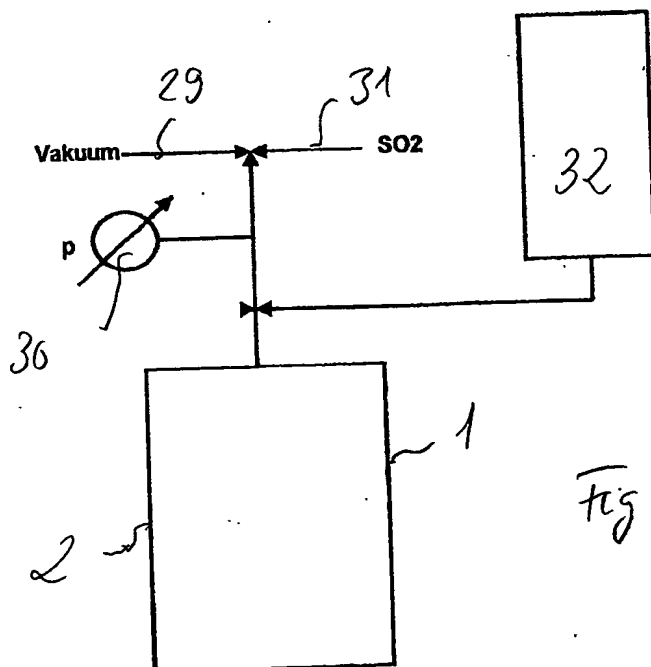


Fig 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.